

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-054270

(43)Date of publication of application : 26.02.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/10
B41J 2/01
C09K 11/06
H05B 33/14

(21)Application number : 09-204697

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 30.07.1997

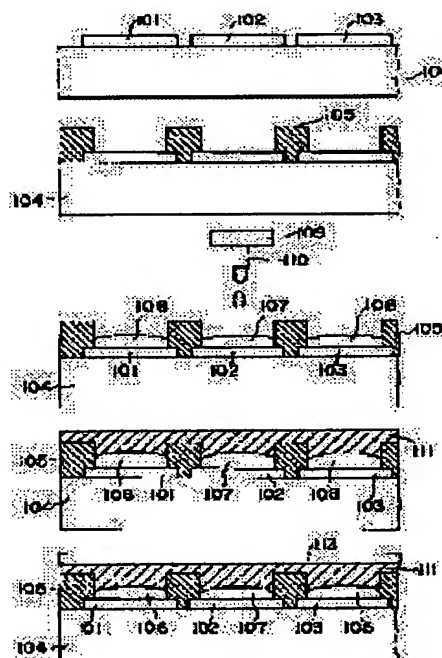
(72)Inventor : KIGUCHI HIROSHI
KANBE SADAO
SEKI SHUNICHI

(54) COMPOSITION FOR ORGANIC EL ELEMENT AND MANUFACTURE OF ORGANIC EL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily perform patterning of high accuracy in a short time, without the generation of flight curves and the cloggings in forming a pattern by an inkjet method.

SOLUTION: A composition for an organic EL element which includes a precursor of a conjugated organic polymer mainly forming the luminescent layers 106-108, and at least one kind of fluorescent coloring matter for changing the luminescent property of the luminescent layers 106-108, to be used in the pattern formation by an inkjet method equipped with at least one of the conditions that a contact angle to a material forming a nozzle face of an inkjet head 110, is 30-170° C, the viscosity is 1-20 cp, and the surface tension is 2-70 dyne. As the precursor in the composition, for example, polyvinylene phenylene or a derivative thereof can be used. As the fluorescent coloring matter, for example, rhodamine B, distyrylbiphenyl, coumalin, tetraphenyl butadiene, quinacridone and the derivatives thereof can be used.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-54270

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/10

B 4 1 J 2/01

C 0 9 K 11/06

Z

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願平9-204697

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月30日

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 木口 浩史

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 神戸 貞男

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 関 俊一

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

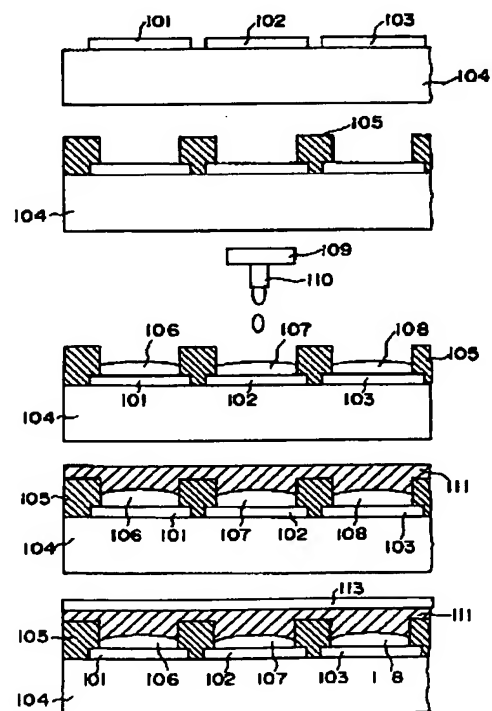
(74) 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

(54) 【発明の名称】 有機EL素子用組成物および有機EL素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 インクジェット方式によるパターン形成の際、飛行曲がりや目詰りを生じることなく簡便にかつ短時間で精度の高いパターンニングを行う。

【解決手段】 主として発光層を形成する共役系高分子有機化合物の前駆体と、発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の蛍光色素とを含むインクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機EL素子用組成物は、前記インクジェット用ヘッドのノズル面を構成する材料に対する接触角が $30^{\circ} \sim 170^{\circ}$ 、粘度が1 cp \sim 20 cp、または表面張力が20 dyne \sim 70 dyne、の少なくとも1つの条件を具備する。組成物中の前駆体としては、例えばポリピニレンフェニレンまたはその誘導体が挙げられる。蛍光色素としては、例えばローダミンB、ジスチリルピフェニル、クマリン、テトラフェニルブタジエン、キナクリドンおよびそれらの誘導体が挙げられる。



(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主として発光層を形成する共役系高分子有機化合物の前駆体と、
前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の蛍光色素とを含むインクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機EL素子用組成物であって、
前記インクジェット用のヘッドに設けられた前記組成物を吐出するノズルのノズル面を構成する材料に対する前記組成物の接触角が $30^{\circ} \sim 170^{\circ}$ であることを特徴とする有機EL素子用組成物。

【請求項2】 主として発光層を形成する共役系高分子有機化合物の前駆体と、
前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の蛍光色素とを含むインクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機EL素子用組成物であって、
該組成物の粘度が $1\text{cp} \sim 20\text{cp}$ であることを特徴とする有機EL素子用組成物。

【請求項3】 主として発光層を形成する共役系高分子有機化合物の前駆体と、
前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の蛍光色素とを含むインクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機EL素子用組成物であって、
前記組成物の表面張力が $20\text{dyne} \sim 70\text{dyne}$ であることを特徴とする有機EL素子用組成物。

【請求項4】 主として発光層を形成する共役系高分子有機化合物の前駆体と、
前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の蛍光色素とを含むインクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機EL素子用組成物であって、
前記インクジェット用のヘッドに設けられた前記組成物を吐出するノズルのノズル面を構成する材料に対する前記組成物の接触角が $30^{\circ} \sim 170^{\circ}$ であり、かつ該組成物の粘度が $1\text{cp} \sim 20\text{cp}$ であることを特徴とする有機EL素子用組成物。

【請求項5】 主として発光層を形成する共役系高分子有機化合物の前駆体と、
前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の蛍光色素とを含むインクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機EL素子用組成物であって、
前記インクジェット用のヘッドに設けられた前記組成物を吐出するノズルのノズル面を構成する材料に対する前記組成物の接触角が $30^{\circ} \sim 170^{\circ}$ であり、かつ前記組成物の表面張力が $20\text{dyne} \sim 70\text{dyne}$ であることを特徴とする有機EL素子用組成物。

【請求項6】 主として発光層を形成する共役系高分子有機化合物の前駆体と、
前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の蛍光色素とを含むインクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機EL素子用組成物であって、
該組成物の粘度が $1\text{cp} \sim 20\text{cp}$ であり、かつ前記組成物

2

の表面張力が $20\text{dyne} \sim 70\text{dyne}$ であることを特徴とする有機EL素子用組成物。

【請求項7】 主として発光層を形成する共役系高分子有機化合物の前駆体と、
前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の蛍光色素とを含むインクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機EL素子用組成物であって、
前記インクジェット用のヘッドに設けられた前記組成物を吐出するノズルのノズル面を構成する材料に対する前記組成物の接触角が $30^{\circ} \sim 170^{\circ}$ であり、かつ該組成物の粘度が $1\text{cp} \sim 20\text{cp}$ であって前記組成物の表面張力が $20\text{dyne} \sim 70\text{dyne}$ であることを特徴とする有機EL素子用組成物。

【請求項8】 前記発光特性は、光吸収極大波長である請求項1ないし7のいずれかに記載の有機EL素子用組成物。

【請求項9】 前記前駆体はポリパラフェニレンビニレンまたはその誘導体の前駆体である請求項1ないし8のいずれかに記載の有機EL素子用組成物。

【請求項10】 前記蛍光色素はローダミンまたはローダミン誘導体である請求項1ないし9のいずれかに記載の有機EL素子用組成物。

【請求項11】 前記蛍光色素はジスチリルピフェニルおよびその誘導体である請求項1ないし9に記載の有機EL素子用組成物。

【請求項12】 前記蛍光色素はクマリンまたはクマリン誘導体である請求項1ないし9に記載の有機EL素子用組成物。

【請求項13】 前記蛍光色素はテトラフェニルブタジエン(TPB)またはテトラフェニルブタジエン誘導体である請求項1ないし9のいずれかに記載の有機EL素子用組成物。

【請求項14】 前記蛍光色素はキナクリドンまたはキナクリドン誘導体である請求項1ないし9のいずれかに記載の有機EL素子用組成物。

【請求項15】 前記前駆体および前記蛍光色素が極性溶媒に溶解または分散された状態で存在する請求項1ないし14のいずれかに記載の有機EL素子用組成物。

【請求項16】 前記蛍光色素の添加量は、前記共役系高分子有機化合物の前駆体固型分に対し $0.5 \sim 10\text{wt}\%$ である請求項1ないし15のいずれかに記載の有機EL素子用組成物。

【請求項17】 前記組成物中には湿潤剤が含まれている請求項1ないし16のいずれかに記載の有機EL素子用組成物。

【請求項18】 前記請求項1ないし17のいずれかの組成の有機EL素子用組成物を用いて、
インクジェット方式により前記組成物をヘッドから噴出させてパターンを形成する工程と、
加熱処理により前記組成物中の前記前駆体を高分子化さ

(3)

3

せて発光層を形成する工程とを有することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、EL素子用組成物、特に有機EL素子用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、蛍光性有機化合物を含む固体薄膜の両面に陰極と陽極とを取り付けた構成を有している。電極間に電圧を印加すると、薄膜に電子及び正孔（ホール）が注入され、それらは印加された電場により薄膜中を移動し再結合する。この再結合に際し放出されたエネルギーによりエキシトン（励起子）が生成し、このエキシトンが基底状態へ戻る際にエネルギー（蛍光・リン光）を放出する現象をEL発光という。

【0003】この有機EL素子の特徴は、10V以下の低電圧で100～100000cd/m²程度の高輝度の面発光が可能となることである。また、有機化合物を用いれば、材料選択に無限の可能性があるという他の材料系にはない優位性を有している。すなわち、蛍光物質の種類を適宜選択することにより青色から赤色までのあらゆる可視光の発光が可能になる。

【0004】ここで、素子の発光効率と安定性の重要な部分を担うのが発光層である。これまでに発光効率の向上と発光波長の変換を目的として、発光層に高効率の蛍光色素をドーピングすることが行われてきた。

【0005】従来の有機EL素子は、主として低分子系材料（ホスト材料）を使用し、これを薄膜に形成して積層型有機薄膜EL素子としたものである。このような有機薄膜EL素子は、低分子量のホスト材料に対して蛍光色素が添加されたものであり、例えば、アルミキノリノール錯体（Alq₃）、ジスチリルピフェニル等のホスト材料に、ペリレン、ジスチリルピフェニル等の蛍光色素を添加するもの等が挙げられる。しかし、低分子材料は、ほとんどが分子性結晶を形成するものであり、非常に脆く加工が困難で、取扱いが困難である。

【0006】また、このような低分子系色素を薄膜に形成するためには、真空蒸着法が用いられているが、真空蒸着法の場合、均質で欠陥がない薄膜を得ることは困難である。さらに、形成された薄膜は安定性や強度の点で問題がある。すなわち、素子を昇温した場合に有機分子の結晶化や凝集が生じ、結晶化した部分は電極と接触できず、非発光部分（いわゆるダークスポット）を生じる問題がある。また、真空蒸着法によって数層もの有機層を形成するには長時間を要するため、効率的な素子の製造方法とは言えないものであった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、簡便にかつ短時間で精度の高いパターンニングを行うことができるとともに、膜設計や発光特性の最適化を簡単に行う

4

ことができ、また発色効率の調整が容易であるとともに、薄膜の耐久性が優れた有機EL素子用組成物および有機EL素子の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記（1）～（18）の本発明により達成される。

【0009】（1）主として発光層を形成する共役系高分子有機化合物の前駆体と、前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の蛍光色素とを含むインクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機EL素子用組成物であって、前記インクジェット用のヘッドに設けられた前記組成物を吐出するノズルのノズル面を構成する材料に対する前記組成物の接触角が30°～170°であることを特徴とする有機EL素子用組成物。

【0010】（2）主として発光層を形成する共役系高分子有機化合物の前駆体と、前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の蛍光色素とを含むインクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機EL素子用組成物であって、該組成物の粘度が1cp～20cpであることを特徴とする有機EL素子用組成物。

【0011】（3）主として発光層を形成する共役系高分子有機化合物の前駆体と、前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の蛍光色素とを含むインクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機EL素子用組成物であって、前記組成物の表面張力が20dyne～70dyneであることを特徴とする有機EL素子用組成物。

【0012】（4）主として発光層を形成する共役系高分子有機化合物の前駆体と、前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の蛍光色素とを含むインクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機EL素子用組成物であって、前記インクジェット用のヘッドに設けられた前記組成物を吐出するノズルのノズル面を構成する材料に対する前記組成物の接触角が30°～170°であり、かつ該組成物の粘度が1cp～20cpであることを特徴とする有機EL素子用組成物。

【0013】（5）主として発光層を形成する共役系高分子有機化合物の前駆体と、前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の蛍光色素とを含むインクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機EL素子用組成物であって、前記インクジェット用のヘッドに設けられた前記組成物を吐出するノズルのノズル面を構成する材料に対する前記組成物の接触角が30°～170°であり、かつ前記組成物の表面張力が20dyne～70dyneであることを特徴とする有機EL素子用組成物。

【0014】（6）主として発光層を形成する共役系高分子有機化合物の前駆体と、前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の蛍光色素とを含むイ

(4)

5

ンクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機EL素子用組成物であって、該組成物の粘度が1 cp～20 cpであり、かつ前記組成物の表面張力が20 dyne～70 dyneであることを特徴とする有機EL素子用組成物。

【0015】(7) 主として発光層を形成する共役系高分子有機化合物の前駆体と、前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の蛍光色素とを含むインクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機EL素子用組成物であって、前記インクジェット用のヘッドに設けられた前記組成物を吐出するノズルのノズル面を構成する材料に対する前記組成物の接触角が30°～170°であり、かつ該組成物の粘度が1 cp～20 cpであって前記組成物の表面張力が20 dyne～70 dyneであることを特徴とする有機EL素子用組成物。

【0016】(8) 前記発光特性は、光吸収極大波長である上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の有機EL素子用組成物。

【0017】(9) 前記前駆体はポリパラフェニレンビニレンまたはその誘導体の前駆体である上記(1)ないし(8)のいずれかに記載の有機EL素子用組成物。

【0018】(10) 前記蛍光色素はローダミンまたはローダミン誘導体である上記(1)ないし(9)のいずれかに記載の有機EL素子用組成物。

【0019】(11) 前記蛍光色素はジスチリルピフェニルおよびその誘導体である上記(1)ないし(9)に記載の有機EL素子用組成物。

【0020】(12) 前記蛍光色素はクマリンまたはクマリン誘導体である上記(1)ないし(9)に記載の有機EL素子用組成物。

【0021】(13) 前記蛍光色素はテトラフェニルブタジエン(TPB)またはテトラフェニルブタジエン誘導体である上記(1)ないし(9)のいずれかに記載の有機EL素子用組成物。

【0022】(14) 前記蛍光色素はキナクリドンまたはキナクリドン誘導体である上記(1)ないし(9)のいずれかに記載の有機EL素子用組成物。

6

*【0023】(15) 前記前駆体および前記蛍光色素が極性溶媒に溶解または分散された状態で存在する上記(1)ないし(14)のいずれかに記載の有機EL素子用組成物。

【0024】(16) 前記蛍光色素の添加量は、前記共役系高分子有機化合物の前駆体固型分に対し0.5～10 wt%である上記(1)ないし(15)のいずれかに記載の有機EL素子用組成物。

【0025】(17) 前記組成物中には湿潤剤が含まれている上記(1)ないし(16)のいずれかに記載の有機EL素子用組成物。

【0026】(18) 上記(1)ないし(17)のいずれかに記載の組成の有機EL素子用組成物を用いて、インクジェット方式により前記組成物をヘッドから噴出させてパターンを形成する工程と、加熱処理により前記組成物中の前記前駆体を高分子化させて発光層を形成する工程とを有することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【0027】

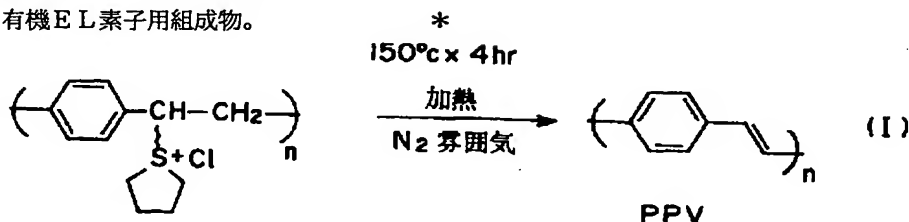
【発明の実施の形態】以下、本発明の有機EL素子用組成物を詳細に説明する。

【0028】本発明の有機EL素子用組成物は、主として発光層を形成する共役系高分子有機化合物の前駆体と、前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の蛍光色素とを含むインクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機EL素子用組成物である。

【0029】共役系高分子有機化合物の前駆体は、蛍光色素等とともに有機EL素子用組成物として薄膜に成形された後、例えば化学式(I)に示すように、加熱硬化させることによって共役系高分子有機EL層を生成し得るものをいい、例えば前駆体のスルホニウム塩の場合、加熱処理されることによりスルホニウム基が脱離し、共役系高分子有機化合物となるもの等である。

【0030】

【化1】



【0031】かかる共役系高分子有機化合物は固体で強い蛍光を持ち、均質な固体超薄膜を形成することができる。しかも形成能に富みITO電極との密着性も高い。さらに、このような化合物の前駆体は、硬化した後は強固な共役系高分子膜を形成することから、加熱硬化前においては前駆体溶液を後述するインクジェットパターンニングに適用可能な所望の粘度に調整することができ、簡便かつ短時間で最適条件の膜形成を行うことができる。

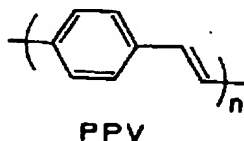
【0032】このような前駆体としては、例えばPPV(ポリ(パラフェニレンビニレン))またはその誘導体の前駆体が好ましい。PPVまたはその誘導体の前駆体は、水あるいは有機溶媒に可溶であり、また、ポリマー化が可能であるため光学的にも高品質の薄膜を得ることができる。さらに、PPVは強い蛍光を持ち、また二重結合のπ電子がポリマー鎖上で非極在化している導電性高分子でもあるため、高性能の有機EL素子を得るこ

(5)

7

とができる。

【0033】このようなPPVまたはPPV誘導体の前駆体として、例えば化学式(II)に示すような、PPV(ポリ(パラフェニレンビニレン))前駆体、MO-PPV(ポリ(2,5-ジメトキシ-1,4-フェニレンビニレン))前駆体、CN-PPV(ポリ(2,5-ビスヘキシ

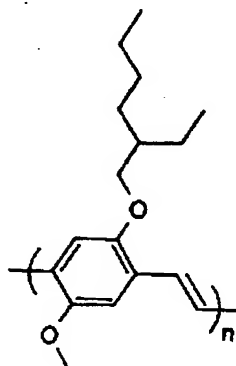
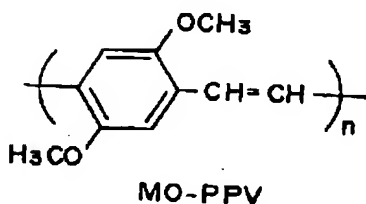
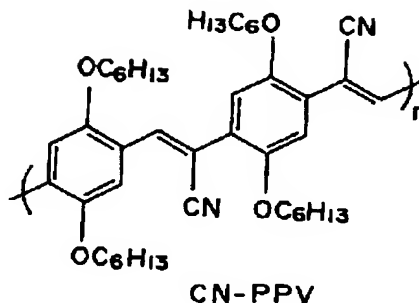


8

*ルオキシ-1,4-フェニレン-(1-シアノビニレン))前駆体、MEH-PPV(ポリ[2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)]-パラフェニレンビニレン)前駆体等が挙げられる。

【0034】

【化2】



(II)

【0035】PPVまたはPPV誘導体の前駆体は、前述したように水に可溶であり、成膜後の加熱により高分子化してPPV層を形成する。

【0036】前記PPV前駆体に代表される前駆体の含有量は、組成物全体に対して0.01~10.0wt%が好ましく、0.1~5.0wt%がさらに好ましい。前駆体の添加量が少な過ぎると共役系高分子膜を形成するのに不十分であり、多過ぎると組成物の粘度が高くなり、インクジェット方式による精度の高いパターンニングに適さない場合がある。

【0037】さらに、本発明の有機EL素子用組成物は少なくとも1種の蛍光色素を含む。これにより、発光層

の発光特性を変化させることができ、例えば、発光層の発光効率の向上、または光吸収極大波長(発光色)を変えるための手段としても有効である。

【0038】すなわち、蛍光色素は単に発光層材料としてではなく、発光機能そのものを担う色素材料として利用することができる。例えば、共役系高分子有機化合物分子上のキャリア再結合で生成したエキシトンのエネルギーをほとんど蛍光色素分子上に移すことができる。この場合、発光は蛍光量子効率が高い蛍光色素分子からのみ起こるため、EL素子の電流量子効率も増加する。したがって、EL素子用組成物中に蛍光色素を加えることにより、同時に発光層の発光スペクトルも蛍光分子のも

のとなるので、発光色を変えるための手段としても有効となる。

【0039】なお、ここでいう電流量子効率とは、発光機能に基づいて発光性能を考察するための尺度であって、下記式により定義される。

【0040】 η_E = 放出されるフォトンのエネルギー / 入力電気エネルギー

そして、蛍光色素のドーピングによる光吸収極大波長の変換によって、例えば赤、青、緑の3原色を発光させることができ、その結果フルカラー表示体を得ることが可能となる。

【0041】さらに蛍光色素をドーピングすることにより、EL素子の発光効率を大幅に向上させることができる。

【0042】蛍光色素としては、赤色の発色光を有するローダミンまたはローダミン誘導体であることが好ましい。これらの蛍光色素は、低分子であるため水溶液に可溶であり、またPPVと相溶性がよく、均一で安定した発光層の形成が容易である。

【0043】このような蛍光色素として、例えばローダミンB、ローダミンBベース、ローダミン6G、ローダミン101過塩素酸塩等が挙げられ、これらを2種以上混合したものであってもよい。

【0044】また、蛍光色素としては、緑色の発色光を有するキナクリドンおよびその誘導体であることが好ましい。これらの蛍光色素は上記赤色蛍光色素と同様、低分子であるため水溶液に可溶であり、またPPVと相溶性がよく発光層の形成が容易である。

【0045】さらに、蛍光色素としては、青色の発色光を有するジスチリルピフェニルおよびその誘導体であることが好ましい。これらの蛍光色素は上記赤色蛍光色素と同様、低分子であるため水・アルコール混合溶液に可溶であり、またPPVと相溶性がよく発光層の形成が容易である。

【0046】また、青色の発色光を有する他の蛍光色素としては、クマリンおよびその誘導体であることが好ましい。これらの蛍光色素は上記赤色蛍光色素と同様、低分子であるため水溶液に可溶であり、またPPVと相溶性がよく発光層の形成が容易である。

【0047】このような蛍光色素としては、例えばクマリン、クマリン-1、クマリン-6、クマリン-7、クマリン120、クマリン138、クマリン152、クマリン153、クマリン311、クマリン314、クマリン334、クマリン337、クマリン343等が挙げられる。

【0048】さらに別の青色の発色光を有する蛍光色素としては、テトラフェニルブタジエン(TPB)またはTPB誘導体であることが好ましい。これらの蛍光色素は上記赤色蛍光色素等と同様、低分子であるため水溶液に可溶であり、またPPVと相溶性がよく発光層の形成

が容易である。

【0049】以上のような蛍光色素は、1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0050】これらの蛍光色素は、前記共役系高分子有機化合物の前駆体固型分に対し、0.5~10wt%添加されることが好ましく、1.0~5.0wt%添加されることがより好ましい。蛍光色素の添加量が多過ぎると発光層の耐候性および耐久性の維持が困難となり、一方、添加量が少な過ぎると、上述したような蛍光色素を加えることによる効果が十分に得られない。

【0051】また、上記前駆体および蛍光色素は極性溶媒に溶解または分散していることが好ましい。極性溶媒は、上記前駆体、蛍光色素等を容易に溶解または均一に分散させることができるため、インクジェット用ノズル口での有機EL組成物中の固型分が付着したり目詰りを起こすことを防止するとともに、ノズル口におけるインクの接触角を高く維持することに寄与し、これによってインクの飛行曲りを防止することができる。

【0052】このような極性溶媒とは、例えば、水、メタノール、エタノール等の水と相溶性のあるアルコール、N、N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルイミダゾリン(DMI)、ジメチルスルホキシド(DMSO)等の有機溶媒または無機溶媒が挙げられ、これらの溶媒を2種以上適宜混合したものであってもよい。

【0053】さらに、前記組成物中に湿潤剤が含まれていることが好ましい。これにより、組成物がインクジェットノズル口で乾燥・凝固することを有効に防止することができる。かかる湿潤剤としては、例えばグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールが挙げられ、これらを2種以上混合したものであってもよい。

【0054】湿潤剤の添加量としては、組成物全体量に対し5~20wt%程度が好ましい。

【0055】なお、その他の添加剤、被膜安定化材料を添加してもよく、例えば、安定剤、粘度調整剤、老化防止剤、pH調整剤、防腐剤、樹脂エマルジョン、レベリング剤等を用いることができる。

【0056】上記の前駆体と蛍光色素とを含む有機EL素子用組成物は、インクジェット方式によりパターン形成に用いられる。

【0057】ここで、インクジェットプリンティングによるEL素子の製造方法とは、前記組成物を溶媒に溶解または分散させて吐出液としてヘッドから吐出させて、赤色、緑色、青色のような3原色またはその中間色のうち少なくとも1色の画素を形成することをいう。

【0058】かかるインクジェットプリンティング方式によれば、微細なパターンニングを簡便にかつ短時間で行うことができる。また、吐出量の増減により膜厚の調整が容易になるため、それによって膜の性状や発色バランス、輝度等の発色能を容易かつ自由に制御することがで

(7)

11

きる。

【0059】このような組成物は、以下のような特性を有するものである。

【0060】組成物はインクジェット用のヘッドに設けられた前記組成物を吐出するノズルのノズル面251を構成する材料に対する接触角が $30^{\circ} \sim 170^{\circ}$ であり、 $35^{\circ} \sim 65^{\circ}$ であることが好ましい。組成物がこの範囲の接触角をもつことによって、組成物の飛行曲がりを抑制することができ、精密なパターンニングが可能となる。

【0061】すなわち、この接触角が 30° 未満である場合、組成物のノズル面の構成材料に対する濡れ性が増大するため、組成物を吐出する際、組成物がノズル孔の周囲に非対称に付着することがある。この場合、ノズル孔に付着した組成物と吐出しようとする付着物との相互間に引力が働くため、組成物は不均一な力により吐出されることになり目標位置に到達できない所謂飛行曲がりが生じ、また飛行曲がり頻度も高くなる。また、 170° を超えると、組成物とノズル孔との相互作用が極小となり、ノズル先端でのメニスカスの形状が安定しないため組成物の吐出量、吐出タイミングの制御が困難になる。

【0062】ここで飛行曲がりとは、組成物を前記ノズルから吐出させたとき、ドットの着弾した位置が、目標位置に対し $50\mu\text{m}$ 以上のずれを生じることをいう。また、飛行曲がり頻度とは、周波数 7200Hz で連続吐出したとき上記の飛行曲がりが生じるまでの時間をいう。飛行曲がりは、主にノズル孔の濡れ性が不均一である場合や組成物の固型成分の付着による目詰り等によって発生し、ヘッドをクリーニングすることにより解消することができる。この飛行曲がり頻度が高いほど頻繁なヘッドクリーニングが必要となり、インクジェット方式によるEL素子の製造効率を低下させる組成物であるといえる。実用レベルでは飛行曲がり頻度は 1000 秒以上であることが必要である。

【0063】このような飛行曲がりが防止されることにより、高精細なパターンニングも可能であり、しかも精度よく行うことができる。

【0064】また、前記組成物の粘度は $1\text{cp} \sim 20\text{cp}$ であって、 $2\text{cp} \sim 4\text{cp}$ であることが好ましい。組成物の粘度が 1cp 未満である場合、前記前駆体および蛍光色素の材料中の含有量が過小となり、形成された発色層が十分な発色能を発揮し得なくなる。一方、 20cp を超える場合、ノズル孔から組成物を円滑に吐出させることができず、ノズル孔径を大きくする等の装置の仕様を変更しない限り、パターンニングが困難となる。さらに、粘度が大きい場合、組成物中の固型分が析出し易く、ノズル孔の目詰りの発生頻度が高くなる。

【0065】また、前記組成物は表面張力が $20\text{dyne} \sim 70\text{dyne}$ であって、 $25\text{dyne} \sim 40\text{dyne}$ が好ましい。こ

12

の範囲の表面張力にすることにより、上述した接触角の場合と同様、飛行曲がりを抑制し、飛行曲がり頻度を低く抑えることができる。表面張力が 20dyne 未満であると、組成物のノズル面の構成材料に対する濡れ性が増大するため、上記接触角の場合と同様飛行曲がりが生じ、飛行曲がり頻度が高くなる。また、 70dyne を超えるとノズル先端でのメニスカス形状が安定しないため、組成物の吐出量、吐出タイミングの制御が困難になる。

【0066】また、本発明の有機EL素子用組成物は、
10 上述した接触角、粘度および表面張力について少なくとも1つについて数値範囲を満足するものであるが、2以上の任意の組合せの特性について条件を満足するもの、さらにはすべての特性について満足するものであってもよい。これによって、インクジェット方式により適した組成物とすることができる。

【0067】本発明の有機EL素子の製造方法は、上記EL素子用組成物をインクジェット用ヘッドのノズル孔から噴出させてパターンを形成する工程と、加熱処理により前記組成物中の前記前駆体を高分子化させて発光層
20 を形成する工程とを有することを特徴とするものである。これによれば、高分子化させる前の共役系高分子有機化合物の前駆体組成物を材料として用いるため、組成物材料の前記接触角、粘度および表面張力の自由度が大きく、したがって、組成物溶液を任意の位置に任意の量を吐出することができるため、精密なパターンニングが可能となり発光層の発光特性や膜性状を容易に制御することができる。

【0068】本発明の有機EL素子の製造方法において使用されるインクジェット用ヘッドの構造を図2および
30 図3に示す。

【0069】当該インクジェット用ヘッド10は、例えばステンレス製のノズルプレート11と振動板13とを備え、両者は仕切部材(リザーバプレート)15を介して接合されている。

【0070】ノズルプレート11と振動板13との間には、仕切部材15によって複数の空間19と液溜り21とが形成されている。各空間19および液溜り21の内部は本発明の組成物で満たされており、各空間19と液溜り21とは供給口23を介して連通している。

40 【0071】さらに、ノズルプレート11には、空間19から組成物をジェット状に噴射するためのノズル孔25が設けられている。一方、振動板13には、液溜り21に組成物を供給するための孔27が形成されている。

【0072】また、振動板13の空間19に対向する面と反対側の面上には、前記空間19の位置に対応させて圧電素子29が接合されている。

【0073】この圧電素子29は1対の電極31の間に位置し、通電すると圧電素子29が外側に突出するように撓曲し、同時に圧電素子29が接合している振動板1
50 3も一体となって外側に撓曲する。これによって空間1

(8)

13

9の容積が増大する。したがって、空間19内に増大した容積分に相当する組成物が液溜り21から供給口23を介して流入する。

【0074】次に、圧電素子29への通電を解除すると、該圧電素子29と振動板13はともに元の形状に戻る。これにより空間19も元の容積に戻るため空間19内部の組成物の圧力が上昇し、ノズル孔25から基板に向けて組成物が噴出する。

【0075】なお、ノズル孔25の周辺部には、組成物の飛行曲がり・孔詰まりを防止するために撥水層26が設けられている。

【0076】すなわち、図3に示すように例えば、Ni-テトラフルオロエチレン共析メッキ層からなる撥水層26が設けられている。

【0077】このようなヘッドを用いて、例えば赤・青・緑の3原色に対応する組成物を所定のパターンで吐出することにより、有機発光層をそれぞれ設け、画素を形成することができる。

*

(実施例1)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/メタノール=5/95 の混合溶液)	25
溶剤	グリセリン	5
	ジエチレングリコール	10
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	60
蛍光色素	ローダミンB	0.0075 (前駆体固型分比: 2wt%)

【0083】図1に示すように、ガラス基板104上にITO透明画素電極101、102、および103をフォトリソグラフィーにより、100 μ mピッチ、0.1 μ m厚のパターンを形成する。

【0084】次に、ITO透明画素電極間を埋め、光遮断層とインク垂れ防止用壁とを兼ねた樹脂ブラックレジスト105をフォトリソグラフィーにより形成する。ブラックレジストは幅20 μ m、厚さ2.0 μ mとした。

14

*【0078】このようなインクジェット方式によれば、任意の組成物量、組成物の噴射回数、形成パターンを容易かつ簡便に調整することができ、これにより発光層の発光特性、膜厚等の膜性状を制御することが可能となる。

【0079】また、これにより形成された薄膜には真空蒸着法において問題となるダークスポットの発生等の問題もなく、優れたEL素子を得ることができる。

【0080】

10 【実施例】以下、本発明の具体的実施例について説明する。

【0081】1. 有機EL素子のパターンの形成

(実施例1) 表1に示す組成の有機EL素子用組成物を図1に示すような方法によりインクジェット用ノズルから吐出し、パターンを形成した。

【0082】

【表1】

【0085】さらに、インクジェットプリント用装置109のヘッド110から上記の組成物を吐出した。

【0086】(実施例2) ローダミンBの代わりに青色蛍光色素としてジスチリルピフェニルを添加した以外は上記実施例1と同様にしてインクジェットプリント用装置109のヘッド110から組成物を吐出した。

【0087】

【表2】

(9)

15

(実施例2)

16

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/メタノール=5/95 の混合溶液)	25
湿潤剤	グリセリン	5
	ジエチレングリコール	10
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	60
蛍光色素	ジスチルビフェニル	0.0075 (前駆体固型分比: 2wt%)

【0088】(実施例3) ローダミンBの代わりに緑色 蛍光色素としてキナクリドンを追加した以外は、上記実
施例1と同様にしてインクジェットプリント用装置10 * 【表3】

(実施例3)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/メタノール=5/95 の混合溶液)	25
湿潤剤	グリセリン	5
	ジエチレングリコール	10
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	60
蛍光色素	キナクリドン	0.0075 (前駆体固型分比: 2wt%)

【0090】(実施例4) ローダミンBの代わりに青色 蛍光色素としてクマリン6を追加し、湿潤剤をグリセリ
ン3wt%およびジエチレングリコール12wt%とした以
外は、上記実施例1と同様にしてインクジェットプリン ※

(実施例4)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/メタノール=5/95 の混合溶液)	25
湿潤剤	グリセリン	3
	ジエチレングリコール	12
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	60
蛍光色素	クマリン6	0.0075 (前駆体固型分比: 2wt%)

【0092】(実施例5) ローダミンBの代わりに青色 蛍光色素としてTPB (テトラフェニルブタジエン) を
添加した以外は、上記実施例1と同様にしてインクジェ
ットプリント用装置109のヘッド110から組成物を 吐出した。
【0093】
【表5】

(10)

17
(実施例5)

18

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/PPV=5/95 の混合溶液)	25
湿潤剤	グリセリン	5
	ジエチレングリコール	10
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	60
蛍光色素	TBP (テトラフェニルブタジエン)	0.0075 (前駆体固型分比: 2wt%)

【0094】(実施例6) PPV前駆体の代わりに赤色
発色光を有するCN-PPV前駆体を使用し、また、赤
色蛍光色素を添加せず、緑色蛍光色素としてキナクリド
ンを0.0075wt%添加した以外は、上記実施例1と *

*同様にしてインクジェットプリント用装置109のヘッ
ド110から組成物を吐出した。

【0095】

【表6】

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	CN-PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/PPV=5/95 の混合溶液)	25
湿潤剤	グリセリン	5
	ジエチレングリコール	10
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	60
蛍光色素	キナクリドン	0.0075 (前駆体固型分比: 2wt%)

【0096】(比較例1) 表7に示すように、PPV前
駆体水溶液を50wt%、ローダミンBの代わりに緑色蛍
光色素としてキナクリドンを追加し、湿潤剤としてグリ
セリン20wt%およびジエチレングリコール20wt%、
極性溶媒のDMFを10wt%含有する組成物を用いて、

上記実施例1と同様にしてインクジェットプリント用装
置109のヘッド110から組成物を吐出した。

【0097】

【表7】

(11)

19

20

(比較例1)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/メタノール=5/95 の混合溶液)	50
湿潤剤	グリセリン	20
	ジエチレングリコール	20
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	10
蛍光色素	キナクリドン	0.0075 (前駆体固型分比: 1wt%)

【0098】(比較例2)表8に示すように、ローダミンBの代わりに青色蛍光色素としてクマリン6を添加し、極性溶媒としてDMFを75wt%含有し、湿潤剤を含まない組成物を用いて、上記実施例1と同様にしてイ

*リンクジェットプリント用装置109のヘッド110から組成物を吐出した。

【0099】

*20 【表8】

(比較例2)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/メタノール=5/95 の混合溶液)	25
湿潤剤	グリセリン	0
	ジエチレングリコール	0
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	75
蛍光色素	クマリン6	0.0075 (前駆体固型分比: 2wt%)

【0100】(比較例3)表9に示すように、PPV前駆体水溶液を50wt%、湿潤剤としてグリセリン10wt%およびジエチレングリコール10wt%、極性溶媒のDMFを30wt%含有する組成物を用いて、上記実施例1

と同様にしてインクジェットプリント用装置109のヘッド110から組成物を吐出した。

【0101】

【表9】

(比較例3)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/メタノール=5/95 の混合溶液)	50
湿潤剤	グリセリン	10
	ジエチレングリコール	10
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	30
蛍光色素	ローダミンB	0.0075 (前駆体固型分比: 1wt%)

(12)

21

【0102】2. 組成物の物理的性質および吐出特性の評価

上述の実施例1～6および比較例1～4の各組成物の接触角、粘度および表面張力を測定した。

【0103】また、これらの組成物をインクジェット用プリンタ（エプソン社製MJ-500C、ノズル面の構成材料：テトラフルオロエチレン-Ni共析メッキ撥水層）のノズル孔から吐出し、パターンニングを行った。

【0104】組成物を吐出する際、組成物の飛行曲がり頻度およびノズル孔の目詰り頻度を調べた。

【0105】A. 接触角

JIS K3211の接触角の測定方法にしたがって、前記ノズル面の構成材料に対する前記組成物の接触角を測定した。

【0106】B. 粘度

温度20℃における上記各組成物の粘度をE型粘度計を用いて測定した。

【0107】C. 表面張力

(実験結果)

組 成 物	粘度 [cp]	表面張力 [dyne]	接触角 [°]	飛行曲がり頻度 (秒)	目詰まり頻度 (秒)
実施例1	3.72	32.9	59	3.000	10.000以上
実施例2	3.60	30.1	60	2.800	10.000以上
実施例3	3.62	39.6	40	2.800	10.000以上
実施例4	2.80	31.6	38	2.900	10.000以上
実施例5	3.58	33.2	36	3.000	9.000
実施例6	3.86	33.6	64	2.800	9.000
比較例1	30.3	18.5	20	100	1.000
比較例2	0.9	90	175	200	10.000以上
比較例3	25	15	28	組成物の吐出不能	

【0113】表10に示すように、実施例1～6の各組成物はいずれも飛行曲がり頻度およびノズル孔の目詰り頻度は低く、十分に実用レベルに達するものであった。

【0114】特に、組成物の接触角、粘度および表面張力の全てが本発明で規定される数値範囲に入る場合、飛行曲がり頻度やノズル孔の目詰り頻度が低く、極めて優れたものであった。

【0115】これに対し、比較例1の組成物はノズル孔周囲に付着し易く、また、組成物を吐出させた際、飛行曲がり頻度およびノズル孔の目詰り頻度が高く実用性に乏しいものであった。比較例2の組成物は、飛行曲がり頻度が高く精細なパターンニングに適さないものであった。また、比較例3の組成物は直ちにノズル孔が目詰まりし、組成物を吐出させることができなかった。

【0116】3. 有機EL素子の形成

22

*各組成物の表面張力 γ について、以下のように滴下法による測定を行った。

【0108】液体を断面が平らな円形の管の口から静かに滴下すると、液滴はその重量が表面張力に打ち勝つようになったときに落下する。1滴の質量を m とすれば液滴を下に引っ張る力は mg であり、これを上に引き上げる力は $2\pi r\gamma$ である（ r は管口の外側の半径）。この関係から、 m を測定して組成物の表面張力 γ を求めた。

【0109】D. 飛行曲がり頻度

組成物を連続吐出（周波数7200Hz）したときの前記飛行曲がりが生じるまでに要する時間を測定した。

【0110】E. ノズル孔の目詰り頻度

組成物を連続吐出（周波数7200Hz）し、析出した組成物の固型分等によりノズル孔が目詰りし、吐出不能になった状態に至るまでに要する時間を測定した。

【0111】これらの結果を表10に示す。

【0112】

* 【表10】

次に、実施例1～6の各組成物からなる層を窒素雰囲気下で150℃、4時間加熱処理し、組成物中の前駆体を高分子化させることにより赤色、緑色、青色を発色する各発光層106（赤）、107（緑）または108

（青）を形成した。

【0117】次に、ドーピングしていないアルミニウムキノリノール錯体を真空蒸着することにより0.1 μ mの電子輸送層111を形成した。この電子輸送層111は、陰極からの電子注入を容易にし、また、陰極から発光部分を遠ざけることにより電極消光を防ぎ、陰極との良いコンタクトを形成することに寄与する。

【0118】最後に、対向電極として厚さ0.8 μ mのAlLi反射電極112を蒸着法により形成し、有機EL素子を作成した。

【0119】4. 発光層の発光特性および膜特性の評価

(13)

23

前述の実施例1～6の組成物から作製した発光層の発光特性および膜特性について下記の方法により評価をした。

【0120】F. 発光開始電圧

所定の電圧を素子に印加し、1cd/m²の発光輝度を観測したときの印加電圧を発光開始電圧[V_{th}]とした。

【0121】G. 発光寿命

安定化処理後の初期輝度を100%とし、標準波形で一定の電流を印加して連続的に発光させ、輝度の変化を測定し、初期輝度に対し50%に低下するまでの時間を発光寿命とする。

【0122】なお、駆動条件は、室温：40℃、湿度：*

24

*23%、電流密度：20mA/cm²である。

【0123】H. 発光輝度

電流密度を20mA/cm²としたときの輝度を観測する。

【0124】I. 吸収極大波長

各発光層の吸収極大波長を測定した。

【0125】J. 成膜安定性

発光層を200℃で60分間加熱した後、発光層のクラックや変形等の発生状況を顕微鏡で観察した。

【0126】これらの結果を表11に示す。

【0127】

【表11】

	発光開始電圧 [V _{th}]	発光寿命 [hr]	発光輝度 [cd/m ²]	吸収極大波長 [nm]	成膜安定性
実施例1	3.0	5000	2000	620	○
実施例2	4.5	4900	1800	420	○
実施例3	4.2	4800	1700	530	○
実施例4	4.3	4900	1900	480	○
実施例5	4.0	4800	1900	430	○
実施例6	5.6	4500	1850	530	○

【0128】表11からもわかるように、実施例1～6の組成物を用いて形成された発光層の発光特性および膜性状はいずれも優れたものであった。すなわち、ダークスポットの発生がなく、また、高輝度・長寿命の発光層が得られた。

【0129】以上、本発明の有機EL素子用組成物および有機EL素子の製造方法について、図示の各実施例にしたがって説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、例えば各層の間に任意の機能性中間層を設ける工程があってもよい。また、発光特性を変化させるために添加される蛍光色素は極性溶媒に溶解または均一に分散し得るものであれば、これらに限られるものではない。

【0130】さらに、インクジェット用プリンタのノズル面を構成する材料も、実施例のものに限られるものではない。

【0131】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の有機EL素子用組成物によれば、発光材料の幅広い選択によりEL発光素子の合理的設計が可能となる。すなわち、共役高分子系有機化合物と蛍光色素との組合せにより、種々の表示光を得ることができるためフルカラー表示が可能となる。したがって、高輝度・長寿命で多種多様なEL素

子設計を展開することができる。

【0132】また、本発明の前記組成物は、発光層形成のためにインクジェット方式を適用することができ、その際、組成物の飛行曲がりやノズル孔の目詰り等を生じることなく、簡便にかつ短時間で精度の高いパターンニングを行うことができる。そして、膜設計や発光特性の最適化を簡単に行うことができ、また発色効率の調整が容易であるとともに耐久性に優れた発光層を形成することができる。

【0133】また、発光層材料として加熱硬化させることにより高分子化する前駆体を含むものであるため、接角度、粘度または表面張力の条件設定の自由度が大きく、インクジェット用の吐出液として適した条件に容易に調製することができる。

【0134】さらに、本発明の有機EL素子用組成物の製造法によれば、膜厚、ドット数等の条件を任意に調整可能であるため発光層の発光特性を容易に制御することができ、発光素子のサイズやパターンも任意に設定することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の製造方法の工程を示す断面図である。

【図2】有機EL素子の製造に用いられるインクジェッ

(14)

25

ト用プリンタヘッドの構成例を示す平面斜視図である。

【図3】図2に示すインクジェット用プリンタヘッドのノズル部分の断面図である。

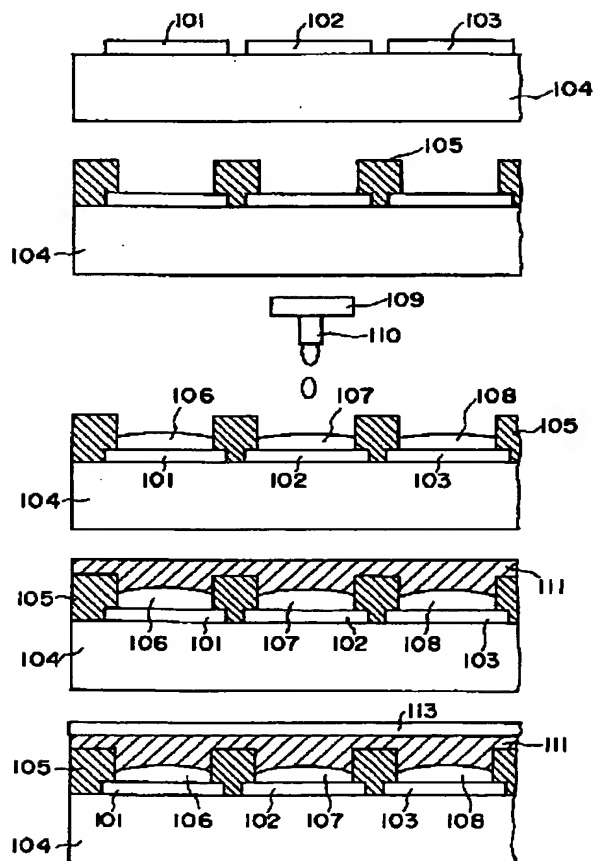
【符号の説明】

- 10 インクジェット用ヘッド
 11 ノズルプレート
 13 振動板
 15 仕切り部材
 19 空間
 21 液溜り
 23 供給口
 25 ノズル孔
 26 撥水層
 27 孔
 29 圧電素子

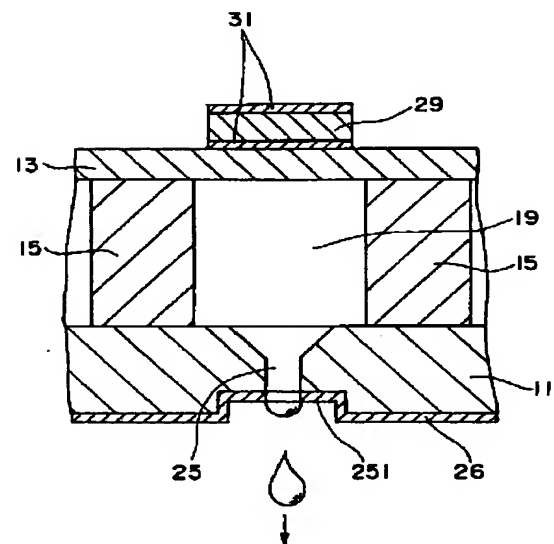
26

- 31 電極
 101 透明画素電極
 102 透明画素電極
 103 透明画素電極
 104 ガラス基板
 105 樹脂ブラックレジスト
 106 有機発光層 (赤)
 107 有機発光層 (緑)
 108 有機発光層 (青)
 109 インクジェットプリント装置
 110 ヘッド
 111 電子輸送層
 112 対向電極
 251 ノズル面

【図1】

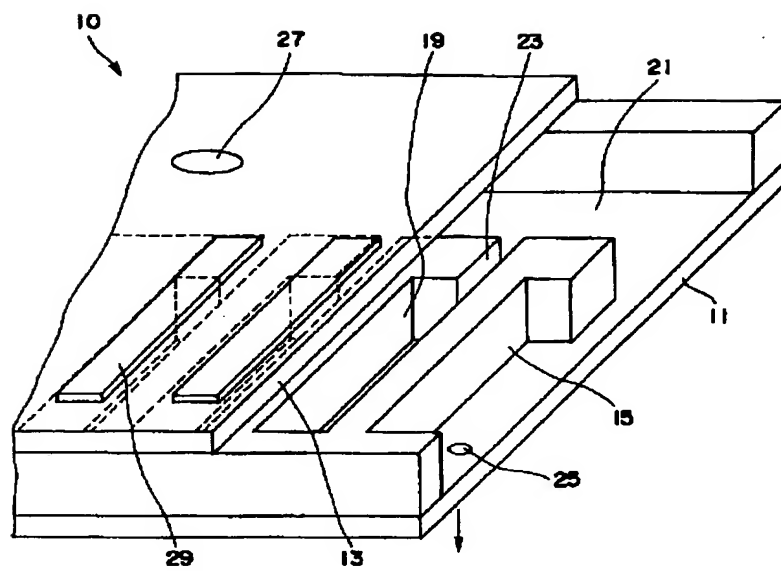


【図3】



(15)

【図2】



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Organic [which is used for the pattern formation by the ink-jet method characterized by providing the following] The precursor of the conjugated-system macromolecule organic compound which mainly forms a luminous layer. at least 1 sort of fluorochrome ***** **** duties

***** for
changing the luminescence property of the aforementioned luminous layer -- ***** ** ** ****
***** team *****I *****

[Claim 2] The constituent for organic EL elements characterized by being the constituent for organic EL elements used for the pattern formation by the ink-jet method containing the precursor of the conjugated-system macromolecule organic compound which mainly forms a luminous layer, and at least one sort of fluorochromes for changing the luminescence property of the aforementioned luminous layer, and the viscosity of this constituent being 1cp-20cp.

[Claim 3] The constituent for organic EL elements characterized by being the constituent for organic EL elements used for the pattern formation by the ink-jet method containing the precursor of the conjugated-system macromolecule organic compound which mainly forms a luminous layer, and at least one sort of fluorochromes for changing the luminescence property of the aforementioned luminous layer, and the surface tension of the aforementioned constituent being 20 dynes - 70 dynes.

[Claim 4] Organic [which is used for the pattern formation by the ink-jet method characterized by providing the following] The precursor of the conjugated-system macromolecule organic compound which mainly forms a luminous layer. at least 1 sort of fluorochrome ***** **** duties

for changing the luminescence property of the aforementioned luminous layer -- ***** ** ** ****
***** team *****I *****

[Claim 5] Organic [which is used for the pattern formation by the ink-jet method characterized by providing the following] The precursor of the conjugated-system macromolecule organic compound which mainly forms a luminous layer. The luminescence property of the aforementioned luminous layer If few [for making it change] Fluorochrome ***** **** duties [of one sort of **]

***** uncommon ** ** -- ** **** right **** NO ** ** horizontal
***** team *****I *****

[Claim 6] The constituent for organic EL elements characterized by being the constituent for organic EL elements used for the pattern formation by the ink-jet method containing the precursor of the conjugated-system macromolecule organic compound which mainly forms a luminous layer, and at least one sort of fluorochromes for changing the luminescence property of the aforementioned luminous layer, and for the viscosity of this constituent being 1cp-20cp, and the surface tension of the aforementioned constituent being 20 dynes - 70 dynes.

[Claim 7] Organic [which is used for the pattern formation by the ink-jet method characterized by providing the following] The precursor of the conjugated-system macromolecule organic compound which mainly forms a luminous layer. The luminescence property of the aforementioned luminous layer If few [for making it change] Fluorochrome ***** **** duties [of one sort of **]

***** right **** NO **
** horizontal ***** team *****I *****

[Claim 8] The aforementioned luminescence property is a constituent for organic EL elements according to claim 1 to 7 which is optical-absorption maximum-wave length.

[Claim 9] The aforementioned precursor is a constituent for organic EL elements according to claim 1 to 8 which is the precursor of a poly para-phenylene vinylene or its derivative.

[Claim 10] The aforementioned fluorochrome is a constituent for organic EL elements according to claim 1 to 9 which is a rhodamine or a rhodamine derivative.

[Claim 11] The aforementioned fluorochrome is the claim 1 which are a JISUCHIRI ruby phenyl and its derivative, or a constituent for organic EL elements given in 9.

[Claim 12] The aforementioned fluorochrome is the claim 1 which is a coumarin or a coumarin derivative, or a constituent for organic EL elements given in 9.

[Claim 13] The aforementioned fluorochrome is a constituent for organic EL elements according to claim 1 to 9 which is a tetrapod phenyl butadiene (TPB) or a tetrapod phenyl butadiene derivative.

[Claim 14] The aforementioned fluorochrome is a constituent for organic EL elements according to claim 1 to 9 which is a Quinacridone or a Quinacridone derivative.

[Claim 15] The constituent for organic EL elements according to claim 1 to 14 which exists after the aforementioned precursor and the aforementioned fluorochrome have been dissolved or distributed by the polar solvent.

[Claim 16] The addition of the aforementioned fluorochrome is a constituent for organic EL elements according to claim 1 to 15 which is 0.5 - 10wt% to a part for the precursor solid of the aforementioned conjugated-system macromolecule organic compound.

[Claim 17] The constituent for organic EL elements according to claim 1 to 16 with which the wetting agent is contained in the aforementioned constituent.

[Claim 18] The manufacture method of the organic EL element characterized by having the process which the aforementioned constituent is made to blow off from a head with an ink-jet method, and forms a pattern, and the process which is made to macromolecule-ize the aforementioned precursor in the aforementioned constituent by heat-treatment, and forms a luminous layer using the aforementioned claim 1 or the constituent for organic EL elements of one composition of 17.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the constituent for EL elements, especially the constituent for organic EL elements.

[0002]

[Description of the Prior Art] The organic EL element has the composition which attached cathode and the anode plate in both sides of the solid-state thin film containing a fluorescence nature organic compound. If voltage is impressed to inter-electrode, an electron and an electron hole (hole) are poured into a thin film, and they move by the impressed electric field in the inside of a thin film, and recombine. An exciton (exciton) generates by the energy emitted on the occasion of this reunion, and in case this exciton returns to a ground state, the phenomenon which emits energy (fluorescence and phosphorescence) is called EL luminescence.

[0003] The feature of this organic EL element is that about two 100 - 100000 cd/m field luminescence of high brightness is possible with a bird clapper in the low battery not more than 10V. Moreover, if an organic compound is used, it has the predominance it is inferior in the other-materials system that infinite possibility is in material selection. That is, luminescence of all the lights to blue shell red is attained by choosing the kind of fluorescent substance suitably.

[0004] Here, a luminous layer bears a portion with important luminous efficiency of an element and stability. Doping an efficient fluorochrome to a luminous layer until now for the purpose of improvement in luminous efficiency and conversion of luminescence wavelength has been performed.

[0005] The conventional organic EL element mainly uses low-molecular system material (host material), forms this in a thin film, and is taken as a laminating type organic thin film EL element. That to which a fluorochrome is added to the host material of low molecular weight, for example, such an organic thin film EL element adds fluorochromes, such as a perylene and a JISUCHIRI ruby phenyl, into host material, such as an aluminum quinolinol complex (Alq3) and a JISUCHIRI ruby phenyl, is mentioned. However, most forms a molecular crystal, and low-molecular material is very easily difficult to process it, and difficult handling.

[0006] Moreover, although the vacuum deposition method is used in order to form such low-molecular system coloring matter in a thin film, in the case of a vacuum deposition method, it is homogeneous and it is difficult [it] to obtain a thin film without a defect. Furthermore, the formed thin film has a problem in respect of stability or intensity. That is, when the temperature up of the element is carried out, crystallization and condensation of an organic molecule arise, and the crystallized portion cannot contact an electrode but has the problem which produces a part for a non-light-emitting part (the so-called dark spot). Moreover, in order to require a long time for forming a several layers organic layer by the vacuum deposition method, it was what cannot be called manufacture method of an efficient element.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention can perform a film design and optimization of a luminescence property easily while being able to perform patterning with a high precision simple in a short time, and it is to offer the manufacture method of of the constituent for organic EL elements and an organic EL element excellent in the endurance of a thin film while adjustment of coloring efficiency is easy.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by this invention of following the (1) - (18).

[0009] (1) The constituent for organic EL elements characterized by to be the constituent for organic EL elements used for the pattern formation by the ink-jet method containing the precursor of the conjugated-system macromolecule organic compound which mainly forms a luminous layer, and at least one sort of fluorochromes for changing the luminescence property of the aforementioned luminous layer, and for the contact angle of the aforementioned

constituent to the material which constitutes the nozzle side of the nozzle which carries out the regurgitation of the aforementioned constituent prepared in the head for the aforementioned ink jets to be 30 degrees - 170 degrees.

[0010] (2) The constituent for organic EL elements characterized by being the constituent for organic EL elements used for the pattern formation by the ink-jet method containing the precursor of the conjugated-system macromolecule organic compound which mainly forms a luminous layer, and at least one sort of fluorochromes for changing the luminescence property of the aforementioned luminous layer, and the viscosity of this constituent being 1cp-20cp.

[0011] (3) The constituent for organic EL elements characterized by being the constituent for organic EL elements used for the pattern formation by the ink-jet method containing the precursor of the conjugated-system macromolecule organic compound which mainly forms a luminous layer, and at least one sort of fluorochromes for changing the luminescence property of the aforementioned luminous layer, and the surface tension of the aforementioned constituent being 20 dynes - 70 dynes.

[0012] (4) The precursor of the conjugated-system macromolecule organic compound which mainly forms a luminous layer, It is the constituent for organic EL elements used for the pattern formation by the ink-jet method containing at least one sort of fluorochromes for changing the luminescence property of the aforementioned luminous layer. The constituent for organic EL elements characterized by for the contact angle of the aforementioned constituent to the material which constitutes the nozzle side of the nozzle which carries out the regurgitation of the aforementioned constituent prepared in the head for the aforementioned ink jets being 30 degrees - 170 degrees, and the viscosity of this constituent being 1cp-20cp.

[0013] (5) The precursor of the conjugated-system macromolecule organic compound which mainly forms a luminous layer, It is the constituent for organic EL elements used for the pattern formation by the ink-jet method containing at least one sort of fluorochromes for changing the luminescence property of the aforementioned luminous layer. The constituent for organic EL elements characterized by for the contact angle of the aforementioned constituent to the material which constitutes the nozzle side of the nozzle which carries out the regurgitation of the aforementioned constituent prepared in the head for the aforementioned ink jets being 30 degrees - 170 degrees, and the surface tension of the aforementioned constituent being 20 dynes - 70 dynes.

[0014] (6) The constituent for organic EL elements characterized by being the constituent for organic EL elements used for the pattern formation by the ink-jet method containing the precursor of the conjugated-system macromolecule organic compound which mainly forms a luminous layer, and at least one sort of fluorochromes for changing the luminescence property of the aforementioned luminous layer, and for the viscosity of this constituent being 1cp-20cp, and the surface tension of the aforementioned constituent being 20 dynes - 70 dynes.

[0015] (7) The precursor of the conjugated-system macromolecule organic compound which mainly forms a luminous layer, It is the constituent for organic EL elements used for the pattern formation by the ink-jet method containing at least one sort of fluorochromes for changing the luminescence property of the aforementioned luminous layer. The contact angle of the aforementioned constituent to the material which constitutes the nozzle side of the nozzle which carries out the regurgitation of the aforementioned constituent prepared in the head for the aforementioned ink jets is 30 degrees - 170 degrees. And the constituent for organic EL elements characterized by for the viscosity of this constituent being 1cp-20cp, and the surface tension of the aforementioned constituent being 20 dynes - 70 dynes.

[0016] (8) The aforementioned luminescence property is a constituent for organic EL elements the above (1) which is optical-absorption maximum-wave length, or given in either of (7).

[0017] (9) The aforementioned precursor is a constituent for organic EL elements the above (1) which is the precursor of a poly para-phenylene vinylene or its derivative, or given in either of (8).

[0018] (10) The aforementioned fluorochrome is a constituent for organic EL elements the above (1) which is a rhodamine or a rhodamine derivative, or given in either of (9).

[0019] (11) The aforementioned fluorochrome is a constituent for organic EL elements the above (1) which is a JISUCHIRI ruby phenyl and its derivative, or given in (9).

[0020] (12) The aforementioned fluorochrome is a constituent for organic EL elements the above (1) which is a coumarin or a coumarin derivative, or given in (9).

[0021] (13) The aforementioned fluorochrome is a constituent for organic EL elements the above (1) which is a tetrapod phenyl butadiene (TPB) or a tetrapod phenyl butadiene derivative, or given in either of (9).

[0022] (14) The aforementioned fluorochrome is a constituent for organic EL elements the above (1) which is a Quinacridone or a Quinacridone derivative, or given in either of (9).

[0023] (15) The above (1) which exists after the aforementioned precursor and the aforementioned fluorochrome have been dissolved or distributed by the polar solvent, or the constituent for organic EL elements given in either of (14).

[0024] (16) The addition of the aforementioned fluorochrome is a constituent for organic EL elements the above (1) which is 0.5 - 10wt%, or given in either of (15) to a part for the precursor solid of the aforementioned conjugated-

system macromolecule organic compound.

[0025] (17) The above (1) by which the wetting agent is contained in the aforementioned constituent, or the constituent for organic EL elements given in either of (16).

[0026] (18) The manufacture method of the organic EL element characterized by having the process which the aforementioned constituent is made to blow off from a head to the above (1) or either of (17) with an ink-jet method, and forms a pattern in it using the constituent for organic EL elements of composition of a publication, and the process which is made to macromolecule-ize the aforementioned precursor in the aforementioned constituent by heat-treatment, and forms a luminous layer.

[0027]

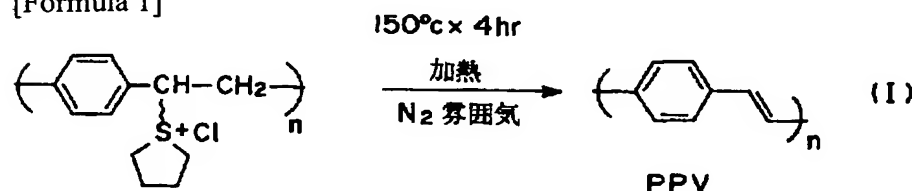
[Embodiments of the Invention] Hereafter, the constituent for organic EL elements of this invention is explained in detail.

[0028] The constituent for organic EL elements of this invention is a constituent for organic EL elements used for the pattern formation by the ink-jet method containing the precursor of the conjugated-system macromolecule organic compound which mainly forms a luminous layer, and at least one sort of fluorochromes for changing the luminescence property of the aforementioned luminous layer.

[0029] By carrying out heat hardening, what can generate a conjugated-system macromolecule organic EL layer is said, for example, in the case of the sulfonium salt of a precursor, a sulfonium machine ****s by being heat-treated, and the precursor of a conjugated-system macromolecule organic compound serves as a conjugated-system macromolecule organic compound, after being fabricated by the thin film as a constituent for organic EL elements with a fluorochrome etc., for example, as shown in a chemical formula (I).

[0030]

[Formula 1]



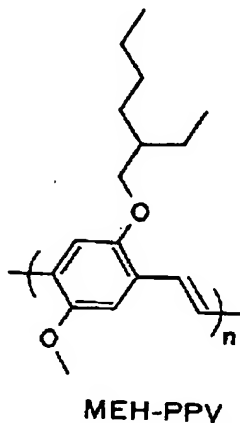
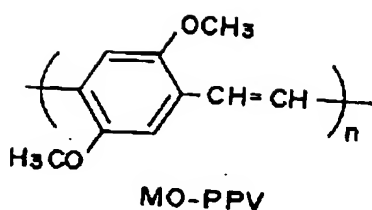
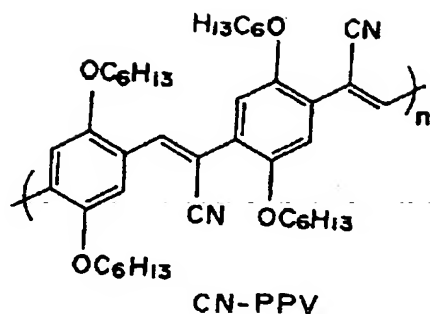
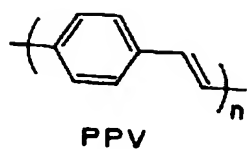
[0031] This conjugated-system macromolecule organic compound can have strong fluorescence in solid form, and can form a homogeneous solid-state super-thin film. And it is rich in organization potency and adhesion with an ITO electrode is also high. Furthermore, since the precursor of such a compound forms a firm conjugated-system poly membrane after hardening it, it can be adjusted to the viscosity of a request applicable to ink-jet patterning which mentions a precursor solution later before heat hardening, and can perform film formation of optimum conditions in simple and a short time.

[0032] As such a precursor, the precursor of PPV (poly (Para-phenylenevinylene)) or its derivative is desirable, for example. Meltable to water or an organic solvent, since polymer-izing is possible for the precursor of PPV or its derivative, also optically, it can obtain a quality thin film. Furthermore, since PPV is also the conductive polymer which had strong fluorescence and the pi electron of a double bond has delocalized on a polymer chain, it can obtain a highly efficient organic EL element.

[0033] As [show / as a precursor of such PPV or a PPV derivative / in a chemical formula (II)] A PPV (poly (Para-phenylenevinylene)) precursor, a MO-PPV (poly (2, 5-dimethoxy -1, 4-phenylenevinylene)) precursor, A CN-PPV (poly (2, 5-screw hexyloxy-1, 4-phenylene - (1-cyano vinylene))) precursor, a MEH-PPV (poly [2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)]-Para-phenylenevinylene) precursor, etc. are mentioned.

[0034]

[Formula 2]



(II)

[0035] The precursor of PPV or a PPV derivative is meltable in water, as mentioned above, is macromolecule-ized by heating after membrane formation, and forms a PPV layer.

[0036] 0.01 - 10.0wt% of the content of the precursor represented by the aforementioned PPV precursor is desirable to the whole constituent, and is still more desirable. [0.1 - 5.0wt% of] If many [if there are too few additions of a precursor, they are inadequate for forming a conjugated-system poly membrane, and / too], the viscosity of a constituent may become high, and it may not be suitable for patterning with a high precision by the ink-jet method.

[0037] Furthermore, the constituent for organic EL elements of this invention contains at least one sort of fluorochromes. It is effective also as a means for being able to change the luminescence property of a luminous layer, for example, changing the improvement in the luminous efficiency of a luminous layer, or optical-absorption maximum-wave length (luminescent color) by this.

[0038] That is, a fluorochrome is not only a luminous layer material, and can be used as a coloring matter material which bears the luminescence function itself. For example, most energy of the exciton generated by the carrier reunion on a conjugated-system macromolecule organic compound molecule is movable on a fluorochrome molecule. In this case, since fluorescence quantum efficiency happens only from a high fluorochrome molecule, the current quantum efficiency of an EL element also increases luminescence. Therefore, since the emission spectrum of a luminous layer also becomes the thing of a fluorescence molecule simultaneously by adding a fluorochrome into the constituent for EL elements, it becomes effective also as a means for changing the luminescent color.

[0039] In addition, current quantum efficiency here is a scale for considering luminescent ability based on a luminescence function, and the following formula defines.

[0040] η_{E} = red, blue, and the green three primary colors can be made to emit light, and conversion of the energy /

input electrical energy of the photon emitted, and the optical-absorption maximum-wave length by the dope of a fluorochrome enables it to, acquire a full color display object as a result.

[0041] By furthermore doping a fluorochrome, the luminous efficiency of an EL element can be raised sharply.

[0042] It is desirable that they are the rhodamine which has a red coloring light, or a rhodamine derivative as a fluorochrome. Since it is low-molecular, it is meltable in solution, and these fluorochromes have PPV and good compatibility and formation of the uniform and stabilized luminous layer is easy for them.

[0043] As such a fluorochrome, Rhodamine B, the Rhodamine B base, rhodamine 6G, rhodamine 101 perchlorate, etc. are mentioned, and two or more sorts of these may be mixed.

[0044] Moreover, it is desirable that they are the Quinacridone which has a green coloring light as a fluorochrome, and its derivative. Like the above-mentioned red fluorochrome, since these fluorochromes are low-molecular, PPV and compatibility are good meltable and formation of a luminous layer is easy for them in solution.

[0045] Furthermore, it is desirable that they are the JISUCHIRI ruby phenyl which has a blue coloring light as a fluorochrome, and its derivative. Like the above-mentioned red fluorochrome, since these fluorochromes are low-molecular, PPV and compatibility are good meltable and formation of a luminous layer is easy for them to water and an alcoholic mixed solution.

[0046] Moreover, as other fluorochromes which have a blue coloring light, it is desirable that they are a coumarin and its derivative. Like the above-mentioned red fluorochrome, since these fluorochromes are low-molecular, PPV and compatibility are good meltable and formation of a luminous layer is easy for them in solution.

[0047] As such a fluorochrome, a coumarin, a coumarin -1, a coumarin -6, a coumarin -7, a coumarin 120, a coumarin 138, a coumarin 152, a coumarin 153, a coumarin 311, a coumarin 314, a coumarin 334, a coumarin 337, and coumarin 343 grade are mentioned, for example.

[0048] As a fluorochrome which has still more nearly another blue coloring light, it is desirable that they are a tetrapod phenyl butadiene (TPB) or a TPB derivative. Like the above-mentioned red fluorochrome etc., since these fluorochromes are low-molecular, PPV and compatibility are good meltable and formation of a luminous layer is easy for them in solution.

[0049] One sort or two sorts or more can be mixed and used for the above fluorochromes.

[0050] these fluorochromes -- a part for the precursor solid of the aforementioned conjugated-system macromolecule organic compound -- receiving -- 0.5 - 10wt% -- being added -- desirable -- 1.0 - 5.0wt% -- being added is more desirable. If there are too many additions of a fluorochrome, maintenance of the weatherability of a luminous layer and endurance will become difficult, and on the other hand, if there are too few additions, the effect by adding a fluorochrome which was mentioned above will not fully be acquired.

[0051] Moreover, as for the above-mentioned precursor and a fluorochrome, dissolving or distributing to the polar solvent is desirable. A polar solvent can be contributed to maintaining the contact angle of the ink in a nozzle mouth highly, and can prevent the flight knee of ink by this while solid [the amount of / in organic EL constituent in the nozzle mouth for ink jets] adheres the above-mentioned precursor, a fluorochrome, etc. easily the dissolution or since it can be made to distribute uniformly, or it prevents starting clogging.

[0052] An organic solvent or inorganic solvents, such as water, such as water, a methanol, and ethanol, and alcohol with compatibility, N,N-dimethylformamide (DMF), N-methyl pyrrolidone (NMP), dimethyl imidazoline (DMI), dimethyl sulfoxide (DMSO), are mentioned, and two or more sorts of these solvents may be suitably mixed with such a polar solvent.

[0053] Furthermore, it is desirable that the wetting agent is contained in the aforementioned constituent. Thereby, a constituent can prevent effectively drying and solidifying with an ink-jet nozzle mouth. As this wetting agent, polyhydric alcohol, such as a glycerol and a diethylene glycol, is mentioned, for example, and two or more sorts of these may be mixed.

[0054] As an addition of a wetting agent, about 5-20wt% is desirable to the amount of the whole constituent.

[0055] In addition, other additives and coat stabilizing material may be added, for example, a stabilizer, a viscosity controlling agent, an antioxidant, pH regulator, antiseptics, a resin emulsion, a leveling agent, etc. can be used.

[0056] The constituent for organic EL elements containing an above-mentioned precursor and an above-mentioned fluorochrome is used for pattern formation by the ink-jet method.

[0057] Here, the manufacture method of the EL element by ink-jet printing makes a solvent dissolve or distribute the aforementioned constituent, is made to breathe out from a head as regurgitation liquid, and means forming the pixel of at least 1 color among red, the three primary colors which are green and blue, or its neutral colors.

[0058] According to this ink-jet printing method, detailed patterning can be performed simple in a short time.

Moreover, since adjustment of thickness becomes easy by the change in discharge quantity, coloring ability, such as a membranous character, and coloring balance, brightness, is freely [easily and] controllable by it.

[0059] Such a constituent has the following properties.

[0060] As for a constituent, it is desirable that the contact angle to the material which constitutes the nozzle side 251 of the nozzle which carries out the regurgitation of the aforementioned constituent prepared in the head for ink jets is 30 degrees - 170 degrees, and it is 35 degrees - 65 degrees. When a constituent has the contact angle of this range, the flight deflection of a constituent can be suppressed and precise patterning becomes possible.

[0061] namely, the time of carrying out the regurgitation of the constituent, since the wettability to the component of the nozzle side of a constituent increases when this contact angle is less than 30 degrees -- a constituent -- a nozzle -- it may adhere to the circumference of a hole asymmetrically in this case, a nozzle -- in order that attraction may work between the affixes made into the constituent adhering to the hole, and how to breathe out, the so-called flight deflection which will be breathed out by the uneven force and cannot reach a target position produces a constituent, and flight deflection frequency also becomes high moreover -- if it exceeds 170 degrees -- a constituent and a nozzle -- an interaction with a hole serves as the minimum, and since the configuration of the meniscus in the nose of cam of a nozzle is not stabilized, control of the discharge quantity of a constituent and regurgitation timing becomes difficult

[0062] Flight deflection means that the position which the dot reached produces a gap of 50 micrometers or more to a target position here, when a constituent is made to breathe out from the aforementioned nozzle. Moreover, when the continuation regurgitation of the flight deflection frequency is carried out on the frequency of 7200Hz, it means time until the above-mentioned flight deflection arises. flight deflection -- mainly -- a nozzle -- it generates by the case where the wettability of a hole is uneven, clogging by adhesion of the solid component of a constituent, etc., and can cancel by cleaning a head Such frequent head cleaning is needed and it can be said that it is the constituent to which the manufacture efficiency of the EL element by the ink-jet method is reduced that this flight deflection frequency is high. On practical use level, flight deflection frequency needs to be 1000 seconds or more.

[0063] By preventing such flight deflection, high definition patterning is also possible and, moreover, can be performed with a sufficient precision.

[0064] Moreover, the viscosity of the aforementioned constituent is 1cp-20cp, and it is desirable that it is 2cp-4cp. When the viscosity of a constituent is less than 1 cp, the content in the aforementioned precursor and the material of a fluorochrome becomes [too little], and it becomes impossible to demonstrate coloring ability with the formed sufficient coloring layer. the case where 20cp is exceeded on the other hand -- a nozzle -- a constituent cannot be made to breathe out smoothly from a hole, but patterning becomes difficult unless the specification of equipment, such as enlarging a nozzle aperture, is changed case [furthermore,] viscosity is large -- a part for solid [in a constituent] -- depositing -- easy -- a nozzle -- the generating frequency of clogging of a hole becomes high

[0065] Moreover, surface tension is 20 dynes - 70 dynes, and the aforementioned constituent has 25 dynes - desirable 40 dynes. By making it the surface tension of this range, like the case of the contact angle mentioned above, flight deflection can be suppressed and flight deflection frequency can be stopped low. Since wettability [as opposed to / that surface tension is less than 20 dynes / the component of the nozzle side of a constituent] increases, flight deflection arises like the case where it is the above-mentioned contact angle, and flight deflection frequency becomes high. Moreover, since the meniscus configuration in the nose of cam of a nozzle will not be stabilized if it exceeds 70 dynes, control of the discharge quantity of a constituent and **** timing becomes difficult.

[0066] Moreover, although the constituent for organic EL elements of this invention satisfies [surface tension / the contact angle viscosity, and surface tension / which were mentioned above] the numerical range about at least one, they may be what satisfies conditions about the property of two or more arbitrary combination, and a thing further satisfied about all properties. By this, it can consider as the constituent which was suitable with the ink-jet method.

[0067] the manufacture method of the organic EL element of this invention -- the above-mentioned constituent for EL elements -- the nozzle of the head for ink jets -- it is characterized by having the process which is made to blow off from a hole and forms a pattern, and the process which is made to macromolecule-ize the aforementioned precursor in the aforementioned constituent by heat-treatment, and forms a luminous layer In order to use the precursor constituent of the conjugated-system macromolecule organic compound before making it macromolecule-ize as a material according to this, the aforementioned contact angle of constituent material, viscosity, and the flexibility of surface tension are large, therefore since the regurgitation of the arbitrary amounts can be carried out for a constituent solution to arbitrary positions, precise patterning becomes possible and the shape of a luminescence property or membraneous property of a luminous layer can be controlled easily.

[0068] The structure of the head for ink jets used in the manufacture method of the organic EL element of this invention is shown in drawing 2 and drawing 3 .

[0069] The head 10 for ink jets concerned is equipped with the nozzle plate 11 and diaphragm 13 made from stainless steel, and both are joined through the batch member (reservoir plate) 15.

[0070] between a nozzle plate 11 and diaphragms 13 -- a batch -- two or more space 19 and ***** 21 are formed of

the member 15 Each space 19 and the interior of ***** 21 are filled with the constituent of this invention, and each space 19 and ***** 21 are opening them for free passage through a feed hopper 23.

[0071] furthermore, the nozzle for injecting a constituent from space 19 in the shape of jet to a nozzle plate 11 -- the hole 25 is formed On the other hand, the hole 27 for supplying a constituent to ***** 21 is formed in the diaphragm 13.

[0072] Moreover, on the field which counters the space 19 of a diaphragm 13, and the field of an opposite side, it is made to correspond to the position of the aforementioned space 19, and the piezoelectric device 29 is joined.

[0073] This piezoelectric device 29 is located between one pair of electrodes 31, and if it energizes, it will bend so that a piezoelectric device 29 may project outside, and the diaphragm 13 which the piezoelectric device 29 has joined simultaneously will also be united, and it will bend outside. The capacity of space 19 increases by this. Therefore, the constituent equivalent to a part for the capacity which increased in space 19 flows through a feed hopper 23 from ***** 21.

[0074] Next, if the energization to a piezoelectric device 29 is canceled, both this piezoelectric device 29 and the diaphragm 13 will return to the original configuration. since space 19 also returns to the original capacity by this -- the pressure of the constituent of the space 19 interior -- going up -- a nozzle -- a constituent spouts towards a substrate from a hole 25

[0075] in addition, a nozzle -- the periphery of a hole 25 -- the flight deflection of a constituent, and a hole -- in order to prevent plugging, the hydrophobic layer 26 is formed

[0076] That is, the hydrophobic layer 26 which consists of a nickel-tetrafluoroethylene eutectoid deposit as shown in drawing 3 is formed.

[0077] Using such a head, by carrying out the regurgitation of red and blue, and the constituent corresponding to the green three primary colors by the predetermined pattern, an organic luminous layer can be prepared, respectively and a pixel can be formed.

[0078] According to such an ink-jet method, the arbitrary amounts of constituents, the number of times of injection of a constituent, and a formation pattern can be adjusted easily and simple, and it enables this to control the shape of membraneous property, such as the luminescence property of a luminous layer, and thickness.

[0079] Moreover, the EL element which does not have problems, such as generating of the dark spot which poses a problem in a vacuum deposition method, in the thin film formed by this, either, and was excellent can be obtained.

[0080]

Example] Hereafter, the concrete example of this invention is explained.

[0081] 1. It breathed out from the nozzle for ink jets by the method that the constituent for organic EL elements of the composition shown in the formation (example 1) table 1 of the pattern of an organic EL element is shown in drawing 1, and the pattern was formed.

[0082]

[Table 1]

(実施例 1)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/メタノール=5/95 の混合溶液)	25
湿潤剤	グリセリン	5
	ジエチレングリコール	10
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	60
蛍光色素	ローダミンB	0.0075 (前駆体固型分比: 2wt%)

[0083] As shown in drawing 1, the pattern of 100-micrometer pitch and 0.1-micrometer ** is formed for the ITO transparent pixel electrodes 101, 102, and 103 by photo lithography on a glass substrate 104.

[0084] Next, ITO transparent pixel inter-electrode is buried and the resin black resist 105 which served both as the optical filter layer and the wall for ink lappet prevention is formed by photo lithography. The black resist carried out to 2.0 micrometers in width of face of 20 micrometers, and thickness.

[0085] Furthermore, the above-mentioned constituent was breathed out from the head 110 of the equipment 109 for an ink-jet print.

[0086] (Example 2) The constituent was breathed out from the head 110 of the equipment 109 for an ink-jet print like the above-mentioned example 1 except having added the JISUCHIRI ruby phenyl as a blue fluorochrome instead of Rhodamine B.

[0087]

[Table 2]

(実施例2)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/メタノール=5/95 の混合溶液)	25
湿潤剤	グリセリン	5
	ジエチレングリコール	10
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	60
蛍光色素	ジスチリルピフェニル	0.0075 (前駆体固型分比: 2wt%)

[0088] (Example 3) The constituent was breathed out from the head 110 of the equipment 109 for an ink-jet print like the above-mentioned example 1 except having added the Quinacridone as a green fluorochrome instead of Rhodamine B.

[0089]

[Table 3]

(実施例3)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/メタノール=5/95 の混合溶液)	25
湿潤剤	グリセリン	5
	ジエチレングリコール	10
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	60
蛍光色素	キナクリドン	0.0075 (前駆体固型分比: 2wt%)

[0090] (Example 4) The coumarin 6 was added as a blue fluorochrome instead of Rhodamine B, and the constituent was breathed out from the head 110 of the equipment 109 for an ink-jet print like the above-mentioned example 1 except having made the wetting agent into glycerol 3wt% and diethylene-glycol 12wt%.

[0091]

[Table 4]

(実施例 4)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/PPV=5/95 の混合溶液)	25
湿潤剤	グリセリン	3
	ジエチレングリコール	12
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	60
蛍光色素	クマリン6	0.0075 (前駆体固型分比: 2wt%)

[0092] (Example 5) The constituent was breathed out from the head 110 of the equipment 109 for an ink-jet print like the above-mentioned example 1 except having added TPB (tetrapod phenyl butadiene) as a blue fluorochrome instead of Rhodamine B.

[0093]

[Table 5]

(実施例 5)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/PPV=5/95 の混合溶液)	25
湿潤剤	グリセリン	5
	ジエチレングリコール	10
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	60
蛍光色素	TBP (テトラフェニルブタジエン)	0.0075 (前駆体固型分比: 2wt%)

[0094] (Example 6) the CN-PPV precursor which has red coloring light instead of a PPV precursor -- using it -- moreover, a red fluorochrome -- not adding -- as a green fluorochrome -- a Quinacridone -- 0.0075wt(s)% -- the constituent was breathed out from the head 110 of the equipment 109 for an ink-jet print like the above-mentioned example 1 except having added

[0095]

[Table 6]

(実施例 6)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	CN-PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/PPV=5/95 の混合溶液)	25
湿潤剤	グリセリン	5
	ジエチレングリコール	10
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	60
蛍光色素	キナクリドン	0.0075 (前駆体固型分比: 2wt%)

[0096] (Example 1 of comparison) it is shown in Table 7 -- as -- PPV precursor solution -- instead of [of 50wt(s)% and Rhodamine B] -- as a green fluorochrome -- a Quinacridone -- adding -- as a wetting agent -- DMF of glycerol 20wt% and diethylene-glycol 20wt% and a polar solvent -- 10wt(s)% -- the constituent was breathed out from the head 110 of the equipment 109 for an ink-jet print like the above-mentioned example 1 using the constituent to contain

[0097]

[Table 7]

(比較例 1)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/メタノール=5/95 の混合溶液)	50
湿潤剤	グリセリン	20
	ジエチレングリコール	20
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	10
蛍光色素	キノクリドン	0.0075 (前駆体固型分比: 1wt%)

[0098] (Example 2 of comparison) it is shown in Table 8 -- as -- instead of [of Rhodamine B] -- as a blue fluorochrome -- a coumarin 6 -- adding -- as a polar solvent -- DMF -- 75wt(s)% -- it contained and the constituent was breathed out from the head 110 of the equipment 109 for an ink-jet print like the above-mentioned example 1 using the constituent which does not contain a wetting agent

[0099]

[Table 8]

(比較例 2)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/メタノール=5/95 の混合溶液)	25
湿潤剤	グリセリン	0
	ジエチレングリコール	0
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	75
蛍光色素	クマリン6	0.0075 (前駆体固型分比: 2wt%)

[0100] (Example 3 of comparison) it is shown in Table 9 -- as -- PPV precursor solution -- as 50wt(s)% and a wetting agent -- DMF of glycerol 10wt% and diethylene-glycol 10wt% and a polar solvent -- 30wt(s)% -- the constituent was breathed out from the head 110 of the equipment 109 for an ink-jet print like the above-mentioned example 1 using the constituent to contain

[0101]

[Table 9]

(比較例 3)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/タノール-5/95 の混合溶液)	50
湿潤剤	グリセリン	10
	ジエチレングリコール	10
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	30
蛍光色素	ローダミンB	0.0075 (前駆体固型分比 : 1 wt%)

[0102] 2. The contact angle, viscosity, and surface tension of each constituent of the evaluation above-mentioned examples 1-6 of the physical property of a constituent and a regurgitation property and the examples 1-4 of comparison were measured.

[0103] moreover, these constituents -- the nozzle of the printer for ink jets (Epson MJ-500C, component:tetrafluoroethylene-nickel eutectoid plating hydrophobic layer of a nozzle side) -- it breathed out from the hole and patterning was performed

[0104] the time of carrying out the regurgitation of the constituent -- the flight deflection frequency of a constituent, and a nozzle -- the clogging frequency of a hole was investigated

[0105] A. Contact angle JIS According to the measuring method of the contact angle of K3211, the contact angle of the aforementioned constituent to the component of the aforementioned nozzle side was measured.

[0106] B. The viscosity of each above-mentioned constituent in the viscosity temperature of 20 degrees C was measured using E type viscometer.

[0107] C. About the surface tension gamma of surface tension each constituent, measurement by the dropping test was performed as follows.

[0108] If a cross section trickles a liquid calmly from the mouth of an even circular pipe, a drop will fall, when the weight comes to overcome surface tension. The force which pulls m, then a drop for one drop of mass downward is mg, and the force of pulling up this upwards is $2\pi r\gamma$ (r is the radius of the outside of a canal orifice). From this relation, m was measured and it asked for the surface tension gamma of a constituent.

[0109] D. The time taken for the aforementioned flight deflection when carrying out the continuation regurgitation (frequency of 7200Hz) of the flight deflection frequency constituent to arise was measured.

[0110] E. a nozzle -- a part for solid [of the constituent which carried out the continuation regurgitation (frequency of 7200Hz) of the clogging frequency constituent of a hole, and deposited] etc. -- a nozzle -- the hole carried out clogging and the time taken to result in the state where it became regurgitation impotentia was measured

[0111] These results are shown in Table 10.

[0112]

[Table 10]

(実験結果)

組 成 物	粘度 [cp]	表面張力 [dyne]	接触角 [°]	飛行曲がり頻度 (秒)	目詰まり頻度 (秒)
実施例 1	3. 72	32. 9	59	3. 000	10. 000以上
実施例 2	3. 60	30. 1	60	2. 800	10. 000以上
実施例 3	3. 62	39. 6	40	2. 800	10. 000以上
実施例 4	2. 80	31. 6	38	2. 900	10. 000以上
実施例 5	3. 58	33. 2	36	3. 000	9. 000
実施例 6	3. 86	33. 6	64	2. 800	9. 000
比較例 1	30. 3	18. 5	20	100	1. 000
比較例 2	0. 9	90	175	200	10. 000以上
比較例 3	25	15	28	組成物の吐出不能	

[0113] it is shown in Table 10 -- as -- each constituent of examples 1-6 -- each -- flight deflection frequency and a nozzle -- the clogging frequency of a hole was low and was what fully reaches practical use level

[0114] the case where it goes into the numerical range as which all the contact angles of a constituent, the viscosity, and surface tension are especially specified by this invention -- flight deflection frequency and a nozzle -- the clogging frequency of a hole was low and it excelled extremely

[0115] on the other hand, the constituent of the example 1 of comparison -- a nozzle -- a hole -- when it was easy to adhere to the circumference and a constituent was made to breathe out, flight deflection frequency and the clogging frequency of a nozzle were high, and lacking in practicality The constituent of the example 2 of comparison was that to which flight deflection frequency is not suitable for minute high patterning. moreover, the constituent of the example 3 of comparison -- immediately -- a nozzle -- the hole was able to carry out blinding and a constituent was not able to be made to breathe out

[0116] 3. Formation of an organic EL element, next 150 degrees C of layers which consist of each constituent of examples 1-6 were heat-treated under nitrogen-gas-atmosphere mind for 4 hours, and each luminous layers 106 (red), 107 (green), or 108 (blue) which color red, green, and blue were formed by making the precursor in a constituent macromolecule-ize.

[0117] Next, the 0.1-micrometer electronic transporting bed 111 was formed by carrying out vacuum deposition of the aluminum quinolinol complex which has not been doped. By making the electron injection from cathode easy, and keeping away a part for a light-emitting part from cathode, this electronic transporting bed 111 prevents electrode quenching, and contributes to forming the good contact to cathode.

[0118] Finally, the AILi reflector 112 with a thickness of 0.8 micrometers was formed by the vacuum deposition as a counterelectrode, and the organic EL element was created:

[0119] 4. The following method estimated the luminescence property and film property of a luminous layer which were produced from the constituent of the examples 1-6 of the evaluation above-mentioned of the luminescence property of a luminous layer, and a film property.

[0120] F. Impress luminescence starting potential predetermined voltage to an element, and it is 1 cd/m². Applied voltage when observing luminescence brightness was made into luminescence starting potential [V_{th}].

[0121] G. The initial brightness after luminescence life stabilizing treatment is made into 100%, and impress fixed current with a standard-wave form, light is made to emit continuously, and change of brightness is measured, and let time until it falls to 50% to initial brightness be a luminescence life.

[0122] In addition, drive conditions are current density:20 mA/cm² room temperature:40 degree C and humidity:23%.

[0123] H. Observe the brightness when making luminescence brightness current density into 20 mA/cm².

[0124] I. The absorption-maximum wavelength of absorption-maximum wavelength each luminous layer was measured.

[0125] J. After heating a membrane formation stability luminous layer for 60 minutes at 200 degrees C, generating situations, such as a crack of a luminous layer and deformation, were observed under the microscope.

[0126] These results are shown in Table 11.

[0127]
[Table 11]

	発光開始電圧 [V _{on}]	発光寿命 [hr]	発光輝度 [cd/m ²]	吸収極大波長 [nm]	成膜安定性
実施例 1	3.0	5000	2000	620	○
実施例 2	4.5	4900	1800	420	○
実施例 3	4.2	4800	1700	530	○
実施例 4	4.3	4900	1900	480	○
実施例 5	4.0	4800	1900	430	○
実施例 6	5.6	4500	1850	530	○

[0128] Each the shape of the luminescence property of a luminous layer and membraneous property formed using the constituent of examples 1-6 were excellent so that it might understand also from Table 11. That is, there is no generating of a dark spot and high brightness and the long lasting luminous layer were obtained.

[0129] As mentioned above, although the manufacture method of the constituent for organic EL elements of this invention and an organic EL element was explained according to each example of illustration, this invention is not limited to these and may have the process which prepares arbitrary interlayers between each class. Moreover, the fluorochrome added in order to change a luminescence property will not be restricted to a polar solvent at these, the dissolution or if it may distribute uniformly.

[0130] Furthermore, the material which constitutes the nozzle side of the printer for ink jets is not restricted to the thing of an example, either.

[0131]

[Effect of the Invention] As stated above, according to the constituent for organic EL elements of this invention, the rational design of EL light emitting device is attained by broad selection of luminescent material. That is, with the combination of a conjugate macromolecule system organic compound and a fluorochrome, since various display light can be obtained, a full color display is attained. Therefore, high brightness and long lasting and various EL-element designs can be developed.

[0132] moreover, the aforementioned constituent of this invention -- a luminous layer formation sake -- an ink-jet method -- being applicable -- that time -- the flight deflection of a constituent, and a nozzle -- patterning with a high precision can be performed simple in a short time, without producing clogging of a hole etc. And a film design and optimization of a luminescence property can be performed easily, and while adjustment of coloring efficiency is easy, the luminous layer excellent in endurance can be formed.

[0133] Moreover, since it is a thing containing the precursor macromolecule-ized by carrying out heat hardening as a luminous layer material, a contact angle, viscosity, or the flexibility of the conditioning of surface tension is large, and it can prepare easily on the conditions for which it was suitable as regurgitation liquid for ink jets.

[0134] Furthermore, according to the manufacturing method of the constituent for organic EL elements of this invention, since it can adjust, the luminescence property of a luminous layer can be controlled easily and the size and the pattern of a light emitting device can also set up conditions, such as thickness and the number of dots, arbitrarily.

[Translation done.]

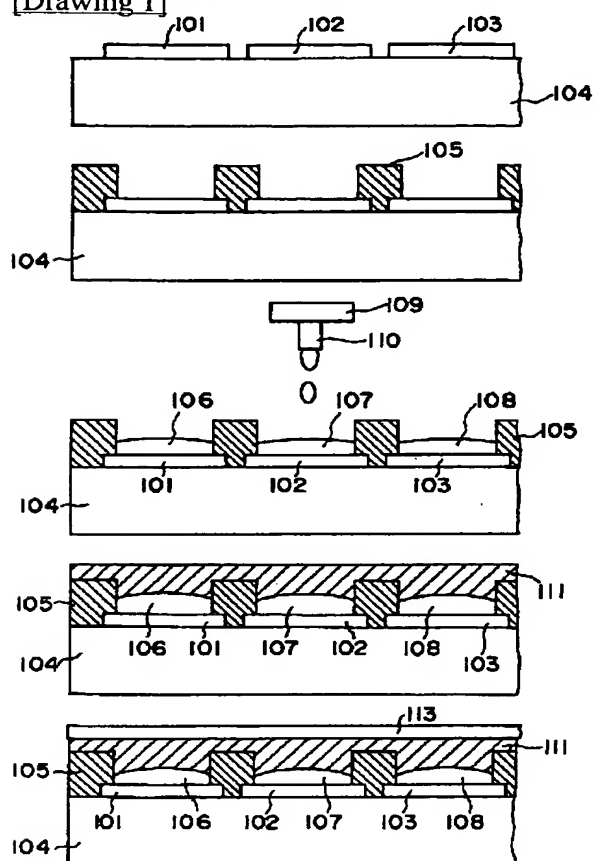
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

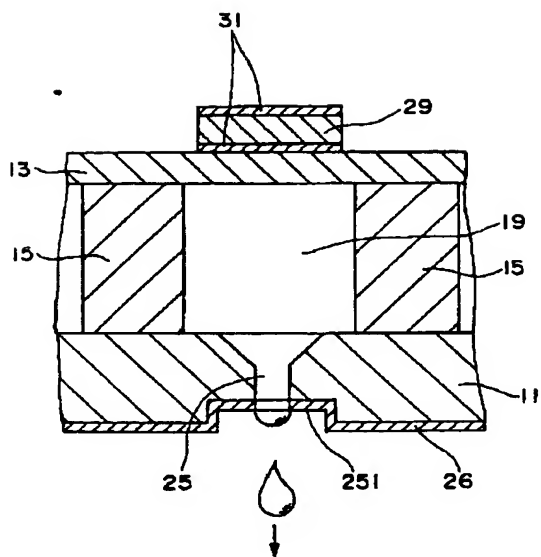
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

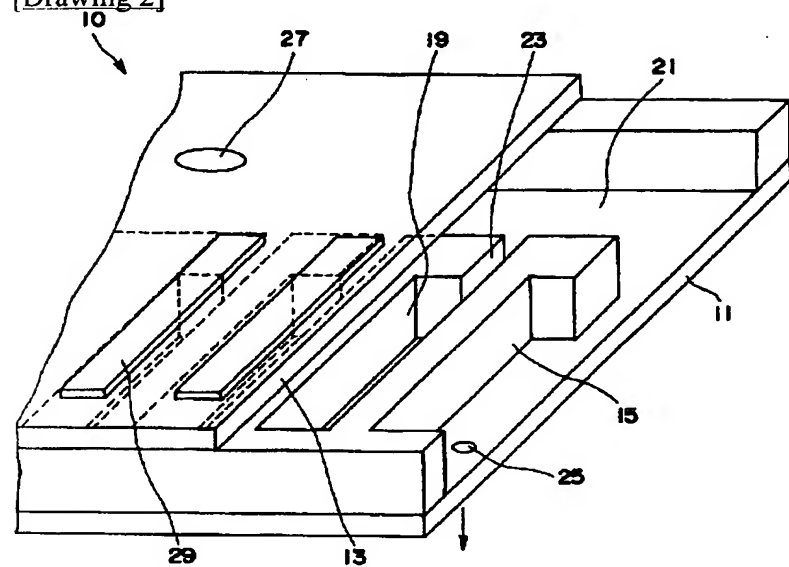
[Drawing 1]



[Drawing 3]



[Drawing 2]



[Translation done.]

